

jp02245067/pn

L3 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2004 JPO on STN
ACCESSION NUMBER: 1990-245067 JAPIO
TITLE: WATER-REPELLENT COATING COMPOSITION
INVENTOR: /KANAI HIROSHI; IWATO SUSUMU; TAKEUCHI YUTAKA; KIDA
MASUO
PATENT ASSIGNEE(S): NIPPON PAINT CO LTD
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC

JP 02245067	A	19900928	Heisei	C09D005-00

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1989-65279 19890317
ORIGINAL: JP01065279 Heisei
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1989-65279 19890317
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined
Applications, Vol. 1990

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C09D005-00

ABSTRACT:

PURPOSE: To effectively prevent the degradation of water repellency with time by compounding a combination of specific surface-modifying agents each having a different persistence of the water repellency from others into a water-repellent resin compsn. mainly comprising a fluorinated coating film forming resin.

CONSTITUTION: 0.1-2 pts.wt. polysiloxane surface-modifying agent (e.g. formula I or formula II) and 0.5-3 pts.wt. acrylic oligomer surface-modifying agent (e.g. polyacrylic acid) and/or 0.2-2 pts.wt. fluorinated surface-modifying agent (e.g. a polymer of a monomer of formula III) are compounded into 100 pts.wt. coating film forming fluorinated resin comprising a fluoroolefin-alkyl vinyl ether resin and an acrylic resin.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

31353 U.S. PTO
10/766940



013004

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-245067

⑬ Int. Cl.⁵

C 09 D 5/00

識別記号

PPG

庁内整理番号

7038-4J

⑭ 公開

平成2年(1990)9月28日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 12 頁)

⑮ 発明の名称 撥水性塗料組成物

⑯ 特 願 平1-65279

⑰ 出 願 平1(1989)3月17日

⑱ 発 明 者 金 井 博 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント株式会社東京事業所内
⑱ 発 明 者 岩 戸 進 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント株式会社東京事業所内
⑱ 発 明 者 竹 内 豊 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント株式会社東京事業所内
⑱ 発 明 者 喜 田 益 夫 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント株式会社東京事業所内
⑲ 出 願 人 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 高石 橘馬

明 細 書

1. 発明の名称

撥水性塗料組成物

2. 特許請求の範囲

(1) フルオロオレフィンアルキルビニルエーテル樹脂とアクリル樹脂からなるフッ素含有塗膜形成樹脂 100重量部当り、ポリシロキサン系表面調整剤 0.1～2.0 重量部と、アクリルオリゴマー系表面調整剤 0.5～3 重量部及び／又はフッ素樹脂系表面調整剤 0.2～2 重量部とを含有することを特徴とする撥水性塗料組成物。

(2) フッ化アクリルエステルからなるフッ素含有塗膜形成樹脂 100 重量部当り、ポリシロキサン系表面調整剤 0.1～2.0 重量部と、アクリルオリゴマー系表面調整剤 0.5～3 重量部及び／又はフッ素樹脂系表面調整剤 0.2～2 重量部とを含有することを特徴とする撥水性塗料組成物。

(3) 請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の撥水性塗料組成物において、前記ポリシロキサン系表面調整剤がポリエーテル変性ポリシロキサンであることを特徴とする撥水性塗料組成物。

(4) 請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の撥水性塗料組成物において、アクリルオリゴマー系表面調整剤が少なくとも OH 基を含有するアクリル系モノマーの 6 量体～15 量体からなるホモポリマー又はコポリマーであることを特徴とする撥水性塗料組成物。

(5) 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の撥水性塗料組成物において、フッ素樹脂系表面調整剤がノニオン系のフッ素系界面活性剤で、芳香族炭化水素系有機溶媒に可溶であることを特徴とする撥水性塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は撥水性塗料組成物に関し、特に自動車用塗料などに適した、長期間にわたって良好な撥水性を維持することのできる塗料組成物に

関するものである。

〔従来の技術〕

自動車などのトップコート塗料として、耐候性、撥水性等に優れていることからフッ素樹脂系塗料組成物が注目をあびるようになり、種々の提案がなされた。

例えば、特開昭61-200145号は、(A) (i) フルオロエチレン40～60モル%、ヒドロキシアルキルビニルエーテル10～30モル%、シクロヘキシルビニルエーテル5～45モル%及びアルキルビニルエーテル5～45モル%の共重合体と、(ii) 樹脂酸価を発現する状態で非水系電位差滴定での半当量点電位が-420mV以上の多塩基酸の無水物との反応によって得られる水酸基価45～110、酸価5～12及び数平均分子量3000～10000の共重合体100重量部、並びに(B) アルキルエーテル化メラミン樹脂、イソシアネート化合物又はブロック化したイソシアネート化合物30重量部以下を含有して成り、かつ硬化促進剤もしくは硬化触媒などの硬化助剤を含有しないことを特徴とする塗料組成物を開示している。

を開示している。

また、特公昭63-2992号は、フルオロオレフィンビニルエーテルを必須構成成分とし、架橋部位を有する含フッ素共重合体100重量部当り、該含フッ素共重合体と共架橋可能なポリフルオロアルキル基含有共重合体0.1～30重量部が配合されることを特徴とする塗料用樹脂組成物を開示している。

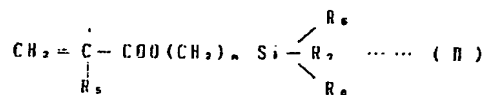
さらに、特開昭63-251463号は、

(i) 一般式



(式中、 R_1 は炭素数1～8の脂肪族炭化水素基もしくはフェニル基を、 R_2 、 R_3 および R_4 は炭素数1～4の脂肪族炭化水素基もしくは水素原子を示す。)で表わされる化合物(A)70～99.999モル%と、

一般式



- 3 -

(式中、 R_5 は水素原子もしくはメチル基を、 R_6 、 R_7 及び R_8 は水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基もしくは炭素数1～8の脂肪族炭化水素基を示す。但し、 R_6 、 R_7 および R_8 のすべてが炭素数1～8の脂肪族炭化水素基の場合を除く。 n は1～6の整数を示す。)

で表わされる化合物(B)30～0.001モル%とを反応させてなり、且つその1分子あたり水酸基および(または)アルコキシ基が2個以上存在し、しかも数平均分子量が約400～約100000であるポリシロキサン系マクロモノマーを含み、かつ水に溶解もしくは分散可能にしてなるポリシロキサン含有樹脂、および

(ii) 水

を主成分としてなるポリシロキサン含有樹脂の水溶性組成物を開示している。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、このような従来の撥水性塗料組成物では、初期の撥水性は良好であるが、経時的に撥水性が低下し、自動車等の耐用年数以内で、

撥水性が低減してしまうおそれがあるという問題があることがわかった。

従って、本発明の目的はこのような従来の撥水性塗料組成物の問題点を解消し、長期間にわたって撥水性を維持することのできる塗料組成物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は、上記目的を達成すべく種々検討を重ねた結果、フッ素含有塗膜形成樹脂を主体とする撥水性を有する樹脂成分に、さらに撥水性持続性の異なる2種以上の表面調整剤を組み合わせて添加することにより、撥水性の経時的低下を防止することができることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の撥水性塗料組成物は、フルオロオレフィンアルキルビニルエーテル樹脂とアクリル樹脂からなるフッ素含有塗膜形成樹脂又はフッ化アクリルエステルからなるフッ素含有塗膜形成樹脂100重量部当り、ポリシロキサン系表面調整剤0.1～2.0重量部と、アクリルオリゴマー

- 5 -

- 6 -

系表面調整剤 0.5 ~ 3 重量部及び／又はフッ素樹脂系表面調整剤 0.2 ~ 2 重量部とを含有することを特徴とする。

本発明を以下詳細に説明する。

本発明の撥水性塗料組成物を構成する樹脂成分は、フッ素含有塗膜形成樹脂を主体とし、さらにアクリル成分を含有するものである。

本発明において使用する第一のフッ素含有塗膜形成樹脂としては、フルオロオレフィンアルキルビニルエーテル樹脂とアクリル樹脂からなるものがある。フルオロオレフィンアルキルビニルエーテル樹脂としては、フルオロオレフィン 40 ~ 60 モル %、シクロヘキシルビニルエーテル 45 ~ 5 モル %、アルキルビニルエーテル 45 ~ 5 モル %、ヒドロキシアルキルビニルエーテル 3 ~ 15 モル %、及び他の共単量体 0 ~ 30 モル % からなるものが好ましく、特に共単量体としてアクリルモノマーを用いたフルオロオレフィン変性アクリル樹脂が好ましい。

フルオロオレフィンとしては、パーハロンオレ

フィン、特にクロロトリフルオロエチレン、あるいはテトラフルオロエチレンが好ましい。アルキルビニルエーテルとしては、炭素数 2 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基を含有するもの、特にアルキル基の炭素数 2 ~ 4 であるものが好適である。

フルオロオレフィン含有量が低すぎると、耐候性の点から余り好ましくなく、高すぎるものは製造面で難がある傾向にあると同時に、リコート性に問題がある。また、シクロヘキシルビニルエーテル含有量の低すぎるものは塗膜硬度が低く、またアルキルビニルエーテル含有量の低すぎるものは可塑性が低下する傾向にあるので、好ましくない。

またヒドロキシアルキルビニルエーテルを前記範囲の割合で含有することが、塗料ベースとしての種々の有用な特性を損なうことなく、硬化性を改善するという面から、特に重要である。即ちヒドロキシアルキルビニルエーテル含有量の高すぎるものは重合体の有機溶媒に対する溶解性が低下

- 7 -

するだけでなく、塗膜の可塑性も低下し、逆に低すぎるものは塗膜の耐久性や密着性が低下する傾向にあるので好ましくない。

また、前記フッ素含有共重合体成分に共重合させることのできる他の共単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル等の他に、アクリルモノマーが挙げられる。アクリルモノマーとしては、メチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブチルアクリレート、メトキシブチルアクリレート、フェニルアクリレート等のアクリル酸エステル類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、メタクリルアミドの不飽和カルボン酸アミド等が挙げられる。

前記フッ素含有塗膜形成樹脂は、特公昭 60-21

- 8 -

686 号に示される方法に従って、所定割合のモノマー混合物に、重合媒体（例えばキシレン、トルエン等の芳香族炭化水素及びエステル系、エーテル系有機溶剤）の共存下に、重合開始剤（例えばベンゾイルパーオキサイド等のパーオキサイド化合物及びアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物）を作用せしめて、共重合反応を行わしめることによって製造することができる。なお、共重合反応温度には特に制限はないが、重合開始剤が開裂するに十分な温度を保持する必要がある。

このようなフッ素含有塗膜形成樹脂としては、例えばルミフロン LF 100、200、210、300、400、502、04、550、552、554、700、800、916（いずれも旭硝子製）等が市販されている。

本発明の第一のフッ素含有塗膜形成樹脂において、フルオロオレフィンアルキルビニルエーテル樹脂と併用するアクリル樹脂としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 n -ブチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、アクリル酸ベンジル、メタ

- 9 -

- 10 -

クリル酸ベンジル等の芳香族ビニルモノマー、アクリル酸またはメタクリル酸エステル（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸トリデシル）、油脂脂肪酸とオキシラン構造を有するアクリル酸またはメタクリル酸エステルモノマーとの付加反応物（例：ステアリン酸とグリシジルメタクリレート（付加反応物））、C₆以上のアルキル基を含むオキシラン化合物とアクリル酸またはメタクリル酸との付加反応物（例えばイタコン酸エステル（イタコン酸ジメチルなど）、マレイン酸エ

ステル（マレイン酸ジメチルなど）、フマル酸エステル（フマル酸ジメチルなど）、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル等と活性水素を有するエチレン性モノマーなどからなる共重合体が挙げられる。なお、活性水素を有するエチレン性モノマーとしては、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシメチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、*N*-メチロールアクリルアミド、アリールアルコール等のヒドロキシル基を有するエチレン性モノマーや、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、フマル酸等のカルボキシル基を有するエチレン性モノマーが挙げられる。

アクリル樹脂は、一般的な方法、例えば前記各種モノマーを各々所定割合で配合し、通常の方法で重合することによって得られる。例えばモノマ

- 1 1 -

配合物を公知の重合触媒（例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド等）と混合し、重合可能な温度（例えば、60～140℃）に加熱した溶剤（例えば、キシレン、トルエン、ミネラルスピリット等）を含む反応容器中へ滴下し、熟成することによって得ることができる。

また、本発明の第二のフッ素含有塗膜形成樹脂は、フッ化アクリルエステルからなり、このようなフッ化アクリルエステルとして、アクリル樹脂の末端をフルオロオレフィンで置換した含フッ素共重合体、アクリル樹脂にフルオロオレフィンをグラフト重合させた含フッ素共重合体等が挙げられる。このようなフッ化アクリルエステルとしては、例えば、市販のAS2950、AS2986（三菱レイヨン製）などを使用することができる。

なお、本発明で塗膜形成樹脂とは、塗膜を形成する基体樹脂を意味し、塗膜硬化に必要な硬化剤は含まない。

本発明に用いる塗膜形成樹脂成分において、フ

- 1 2 -

ッ素成分であるフルオロオレフィンの含有量は、塗膜形成樹脂に対して10～55モル%である。上記フルオロオレフィンの含有量が10モル%未満であると、長期撥水性が維持できないし、また55モル%を超えるとリコート性（塗り重ね性）が低下し、密着性の管理幅が狭い。好ましい範囲は15～40モル%である。

本発明のトップコート用の撥水性塗料組成物において、フッ素含有塗膜形成樹脂成分の酸価は10～30、好ましくは12～25であり、OH価は45～110、好ましくは60～100であり、数平均分子量は3000～10000、好ましくは7500～9000である。

本発明の撥水性塗料組成物においては、塗膜形成樹脂成分を硬化させるために、通常アルキルエーテル化アミノ樹脂、イソシアネート系化合物等の硬化剤が配合される。

アルキルエーテル化アミノ樹脂としては、例えばメチルエーテル化、ブチルエーテル化、イソブチルエーテル化、メチルブチル混合エーテル化などのアルキルエーテル化されたメラミン樹脂、尿

- 1 3 -

- 1 4 -

炭樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などがあげられる。なお、硬化促進の為に必要に応じて酸触媒（例えばp-トルエンスルホン酸等の有機スルホン酸系触媒）を添加することができる。

一方、イソシアネート系化合物としては、例えばポリイソシアネート化合物及びブロックポリイソシアネート化合物があげられる。ポリイソシアネート化合物としては、例えばエチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等があげられる。又ブロック化したポリイソシアネート化合物としては、上記のようなポリイソシアネート化合物をブロック化剤でブロックしたものが挙げられ、ブロック化剤としては、例えばフェノール系、アルコール系、メルカプタン系、オキシム系、ラクタム系、イミン系などの化合物が挙げられる。

アルキルエーテル化アミノ樹脂を硬化剤として使用する場合は、塗膜形成樹脂成分に対して5/

95～45/55の重量比で配合する。アルキルエーテル化アミノ樹脂/塗膜形成樹脂成分の重量比が5/95未満だと塗膜硬度が不足し、また45/55を超えると耐酸性が不良となる。好ましい重量比は20/80～40/60である。

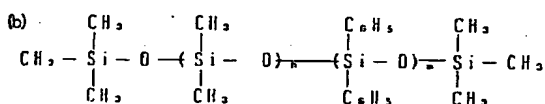
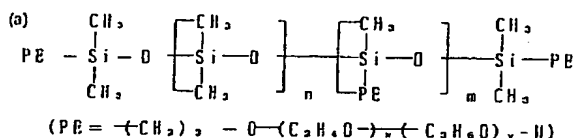
またイソシアネート系化合物を硬化剤として用いる場合は、塗膜形成樹脂成分中の水酸基に対するイソシアネート基のモル比が0.3/1～1.5/1であるようにする。イソシアネート基/水酸基のモル比が0.3/1未満であると硬化不良であり、1.5/1を超えると耐水性が不良となる。好ましいモル比は0.5/1～1.0/1である。

本発明の撥水性塗料組成物は、更に、ポリシロキサン系表面調整剤と、アクリルオリゴマー系表面調整剤及び/又はフッ素樹脂系表面調整剤とを含有する。

ポリシロキサン系表面調整剤は、一般に初期撥水性に効果がある。このようなポリシロキサン系表面調整剤として、ポリシロキサンポリエーテルコポリマー、アルキル変性ポリシロキサン等があ

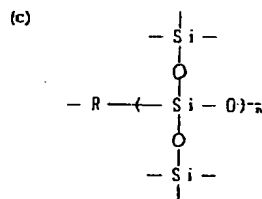
- 15 -

り、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、オキシアルキレン変性ポリシロキサン等を例示することができる。特に、下記一般式で示されるポリシロキサン系表面調整剤を用いると、撥水性低下防止に極めて優れた効果を奏することができる。



- 17 -

- 16 -



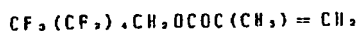
また、本発明の塗料組成物に配合するアクリルオリゴマー系表面調整剤は遅効性であるが、撥水性接続性を有する。好ましい例としては、メタクリル酸ヘキシルエチル、アクリル酸、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ラウリル、スチレンなどのホモポリマー又はコポリマーを挙げることができる。アクリルオリゴマーの分子量は低すぎても高すぎても表面張力低下能が十分でなく、特に少なくともOH基を含有するモノマーの6量体～15量体のホモポリマー又はコポリマーの場合に、良好な表面張力低下能を示す。なおアクリルオリゴマーの塗料中の挙動については、OH基又はCOOH基を有するので、メラミン等の硬化剤

- 18 -

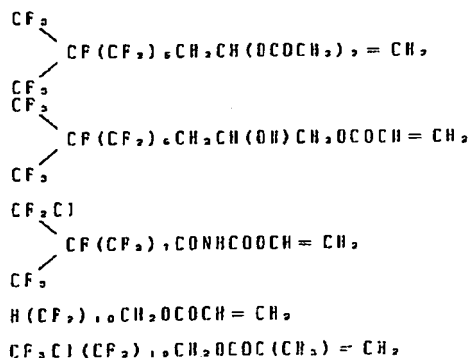
と弱い結合状態となり、移行性が抑制されて、滲出速度が小さく、運動性となるものと考えられる。従って、OH基含有モノマーを含有するオリゴマーであるのが好ましい。

さらにフッ素樹脂系表面調整剤は中間の撥水性接触性を有する。フッ素樹脂系表面調整剤としては、ポリフルオロアルキル基含有モノマーのホモポリマー又はコポリマーを使用することができ、好ましくは、ノニオン系で、芳香族炭化水素系有機溶媒に可溶なものである。芳香族炭化水素系有機溶媒に可溶であることが望ましいのは、高い表面張力低下能を利用するために、ノニオン系フッ素樹脂系表面調整剤を、トップコートとしてクリアー系に添加するからである。

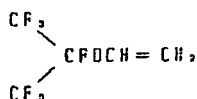
ポリフルオロアルキル基含有モノマーとして、通常は炭素数2～16個、好ましくは2～8個のパーフルオロアルキル基を有するモノマーが好ましく、例えば下記のアクリレート又はメタクリレートなどの不飽和エステル類が好ましい。



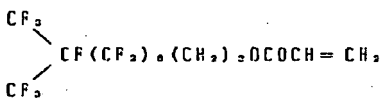
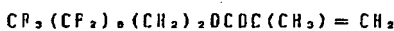
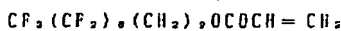
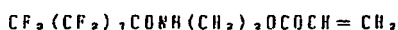
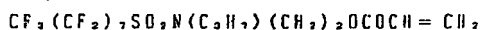
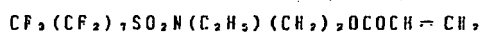
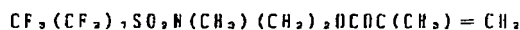
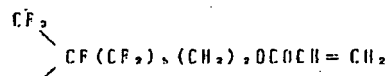
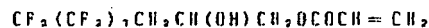
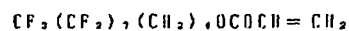
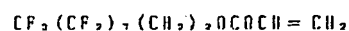
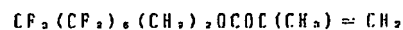
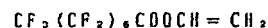
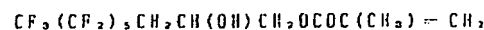
- 19 -



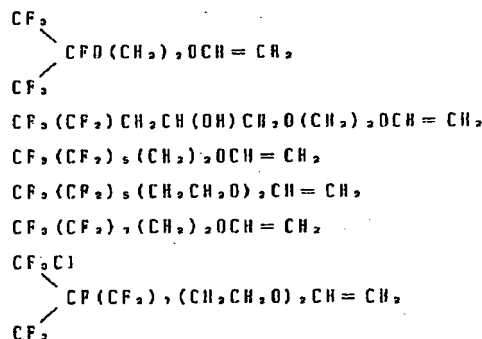
また、ポリフルオロアルキル基含有モノマーとして、炭素数2～16個、好ましくは2～8個のパーフルオロアルキル基を有するビニルエーテルを使用することもできる。例えば、下記の如きパーフルオロアルキル基含有アルキルビニルエーテルが挙げられる。



- 21 -



- 20 -



これらの表面調整剤の含有量は、フッ素含有塗膜形成樹脂100重量部当り、以下の通りである。

(イ) ポリシロキサン系表面調整剤

0.1～2.0 重量部

(ロ) アクリルオリゴマー系表面調整剤

0.5～3 重量部

(ハ) フッ素樹脂系表面調整剤

0.2～2 重量部

上記各表面調整剤(イ)、(ロ)、(ハ)が下

- 22 -

限未満であると、初期の水接触角を上げる効果及び初期の水接触角を維持する効果が乏しく、また上限を超えると水接触角は高くなるが、密着性が低下する。なお、(ロ)、(ハ)については、いずれか一方が配合されていれば、本発明の目的である撥水性（水接触角により表わされる）の向上が達成できる。

好ましい表面調整剤の配合量は、以下の通りである。

(イ) ポリシロキサン系表面調整剤

0.3～1.4 重量部

(ロ) アクリルオリゴマー系表面調整剤

0.7～1.5 重量部

(ハ) フッ素樹脂系表面調整剤

0.5～1.5 重量部

本発明においては、透明性を損なわない範囲で、着色顔料、体質顔料等の顔料や染料を、必要に応じて一種又は二種以上組み合わせて適宜用いることができる。

更に、添加剤を適宜配合することができる。添

加剤としては、紫外線吸収剤、表面調整剤、光安定剤、レベリング剤、顔料分散剤、可塑剤、増粘剤、消泡剤等の常用塗料の添加剤を、単独で又は複合して通常のレベルで添加することかできる。

本発明の撥水性塗料組成物からなるトップコート塗料は上記のフッ素含有塗膜形成樹脂を含む塗膜形成樹脂成分、表面調整剤、硬化剤及び必要に応じて硬化助剤、添加剤等を有機溶媒に溶解させることにより、調製することができる。

なお、硬化助剤としては酸触媒が好ましく、代表的なものとしては、ブロックされた芳香族スルホン酸等があり、例えばジメチルオキサゾリジンによってブロックされたドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸等のスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸等のスルホン酸を用いることができる。硬化助剤は必ずしも添加する必要はないが、添加する場合添加量は、樹脂成分 100重量部に対して0.05～3重量部程度である。

適当な有機溶媒としては、アセトン、メチルエ

- 23 -

チルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、ブタノール、トルエン、キシレン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。

一方、自動車等の上塗り塗装のベースコートには通常の顔料を用いたソリッドカラーと金属反射性の顔料を含むメタリックカラー及びマイカカラーとがある。

ソリッドカラーは反射性の金属顔料（アルミニウムフレーク、マイカ等）を含まない二酸化チタン、シャニンブルー、シャニンググリーン、キナクリドン、インダンスロン、イソインドリノン、ベリレン、アンスラビリミジン、カーボンブラック、ベンズイミダゾロン、黄色酸化鉄、赤色酸化鉄等の着色顔料、及び場合により硫酸バリウム、アルミニウムシリケート等の体質顔料を、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂などに分散させた塗料で、例えば特公昭62-

- 24 -

15107号に開示されているものである。

また、メタリックカラー及びマイカカラーは、キナクリドン、ベリレン、ベンズイミダゾロン、シャニンブルー、インダンスロン、イソインドリノン、アンスラビリミジン、二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト等の顔料を透明性が損なわれない量で併用し、アルミニウム、マイカ、クロム、ニッケル、銅、鉛、及びこれらの合金、あるいは硫化コバルト、硫化マンガン、硫化チタン等の光輝性のメタリック顔料をアルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂などに分散させた塗料であり、例えば特開昭61-281168号等に開示されているものである。

また、上記ベースコートと本発明のフッ素含有塗膜形成樹脂を含有するトップコートとの密着性を高めるために、バインダーコートとしてアクリル樹脂と、架橋剤としてアミノ樹脂（例、ブチルエーテル化メラミン樹脂）を、アクリル樹脂に対して（固形分重量比）80：20～60：40の割合で使用し、常法に従い溶剤、及び必要に応じて添加剤

- 25 -

26

を配合して成るバインダークリヤー塗料を用いることもできる。

また、本発明の撥水性塗料組成物は、3コート、4コート方式等の上塗りのトップコートとして用いた場合、1コート方式の上塗りのソリッドカラー、メタリックカラー及びマイカカラーを分散させる樹脂として用いた場合、及び通常の上塗り（ベースコート及びクリヤーコート）の完了した塗膜の上塗りとして用いた場合もその機能を発揮することができる。

次に、トップコート用に本発明の撥水性塗料組成物を塗装する方法を、ベースコート塗料として溶液型メタリック塗料を使った場合を例にとって、説明する。

トップコート塗料は、一般に下塗り及び中塗り後、上塗りとしてはベースコートを塗装後に塗装する。

下塗りとしては、必要に応じて金属表面を防錆又は除錆処理した後、リン酸亜鉛処理などによる皮膜化成処理などで表面処理したうえで、下塗り

塗料として電着塗料を塗装し、焼き付ける。電着塗料としてカチオン型電着塗料、アニオン型電着塗料のどちらをも用いることができるが、耐久性の点でカチオン型電着塗料が好ましい。カチオン型電着塗料としては、従来公知の任意のカチオン型電着塗料を使用することかできるが、例えば基本骨格をなす樹脂としてエポキシ系の樹脂を用いたカチオン型電着塗料を使用するのが好適である。一般的な方法により塗装、焼き付けをして得られるカチオン型電着塗料の塗膜の膜厚は15~40 μ mとする。

次に、電着塗料塗膜の上に、中塗り塗料としてアルキド樹脂系又はポリエステル樹脂系塗料を一般的方法、例えば静電吹付塗装によって塗装し、常法に従って焼き付けて膜厚20~60 μ mの中塗り塗膜を形成する。

前記中塗り塗膜上に、上塗りのベースコート塗装を行う。メタリックベース塗料の場合は、得られる塗膜が呈するメタリック感の点から塗料は溶液型のものが好ましく、溶液型のものでは、

- 27 -

例えば通常の溶剤型のほかに、ハイソリッド、非水分散型、水溶性、エマルジョン、スラリー等の任意のメタリックベース塗料を用いることができる。メタリックベース塗料を用いる場合は、ベースコートとトップコートとが混ざり合うと、ベースコート中のメタリック顔料粒子の配列が不良になり、光沢低下が起こったりして仕上がりが悪くなるので、ベースコート用樹脂の選択は以下の点に特に留意して行うのが好ましい。またソリッドカラー、マイカカラーを用いる場合も、同様に以下の点に留意してベースコート用樹脂を選択すると、光沢低下等に効果がある。

- (1) ベースコート用樹脂の分子量をトップコート用樹脂の分子量より大きくする。トップコート塗料中のアクリル樹脂の重量平均分子量は8,000~20,000程度であるので、ベースコート用樹脂の重量平均分子量を3万~5万程度とするのが好ましい。
- (2) ベースコートとトップコートとに異種の樹脂を用いる。トップコート用樹脂としてアクリ

- 29 -

- 28 -

ル樹脂を用いる場合、ベースコート用樹脂として、例えばポリエステルやセルロースアセテートブチレート等を使用する。

- (3) ベースコート用樹脂の溶解性パラメータ(δ sp)をトップコート用樹脂の溶解性パラメータよりも大きくする。トップコート用樹脂の溶解性パラメータは一般に9.8~11.2程度であるので、トップコート塗料中の有機溶剤による溶解を防止するために、ベースコート用樹脂の溶解性パラメータを10.5~11.5程度とするのが好ましい。10.5未満であるとトップコート塗料との混合が生じ、塗膜の仕上がり外観が低下する。また11.5を超えると塗膜の耐水性が悪くなり、耐候性が損なわれる。

以上のような点に留意して、ベースコート用樹脂を選択することにより、ベースコートとトップコートとの混和性が少なくなり、光沢低下及びメタリックむら等が防止できる。

上塗り塗装は2コート1ベーク(2c-1b)方式でも、2コート2ベーク(2c-2b)方式でもよい。2c

- 30 -

1b 方式の場合は、ベースコートとして従来一般的に使用されている溶液型メタリックベース塗料を常法に従って塗装した後、ベースコートを焼き付けずにトップコート塗料を塗装し、焼き付ける。2c-2b 方式の場合は、前記ベースコート塗料を塗装し、焼き付けた後、トップコート塗料を塗装し、焼き付ける。

ベースコートとトップコートの塗装間隔時間は、約 20℃ で 1～45 分間とすることができるが、通常は約 20℃ で 1～5 分である。また、ベースコートの塗膜を強制乾燥して塗装間隔時間を早めることも可能である。前記の乾燥条件でベースコートの塗膜を指触乾燥ないし半硬化乾燥状態にした後、トップコートの塗装を行う。トップコートを塗装した後、所定の温度、時間で硬化させる。例えば 120～160℃ の温度で 10～60 分程度強制乾燥させるのが硬化性の点や生産性の点で好ましいが、ベースコート塗料とトップコート塗料の種類や性質または素材に応じ適宜乾燥、硬化条件を変更することはさしつかえない。

- 3 1 -

経時的低下を防止できる理由は、必ずしも明らかではないが、およそ次のような作用に基づくものであると考えられる。

すなわち、撥水性塗料組成物に含まれているポリシロキサン系表面調整剤、アクリルオリゴマー系表面調整剤及びフッ素樹脂系表面調整剤は、いずれも塗膜表面に滲出して、塗膜形成樹脂成分の撥水性低下を補う作用を有する。一般に表面調整剤の表面移行性は、表面調整剤と塗膜形成樹脂成分との溶解度パラメータ (SP 値) との差に依存する。SP 値の差が大きいと移行性は大きく、SP 値の差が小さいと移行性は小さい。

ポリシロキサン系表面調整剤とアクリルオリゴマー系表面調整剤及びフッ素樹脂系表面調整剤とは、塗膜形成樹脂成分との SP 値の差は、ポリシロキサン系が最も大きく、アクリルオリゴマー系が最も小さい。従って、ポリシロキサン系表面調整剤は移行性 (滲出速度) が大きく速効性であるのに対して、アクリルオリゴマー系表面調整剤は滲出速度が小さく (遅効性)、またフッ素樹脂系

- 3 3 -

上塗り塗料の塗装機としては、霧化式塗装機を用いることが好ましく、たとえば、エアースプレー塗装機、エアレススプレー塗装機およびエアータン式もしくは回転式静電塗装機などがあげられる。塗装時のトップコート塗料の粘度は、フォードカップ #4 で 20～40 秒、特に 25～35 秒 (20℃) の範囲内に調整しておくことが好ましい。

このようにして形成されたベースコート及びトップコートの膜厚には特に制限はないが、溶液型メタリックベース塗料の塗膜厚は通常 10～40 μm 程度とし、トップコート塗料の塗膜厚は通常 20～60 μm 程度とする。

以上、メタリックカラー塗装を例にとりて塗装方法を説明したが、本発明の撥水性塗料組成物からなるトップコート塗料はこれに限られるものではなく、ソリッドカラー、マイカカラーの場合も、メタリックカラー塗装の例に準じて行うことができる。

〔作用〕

本発明の撥水性塗料組成物によって、撥水性の

- 3 2 -

表面調整剤は滲出速度が中間的である。従って、ポリシロキサン系表面調整剤は、比較的初期の段階に塗膜表面に滲出して初期撥水性の向上に寄与する。一方滲出速度の小さいアクリルオリゴマー系表面調整剤あるいはフッ素樹脂系表面調整剤は長期間にわたって撥水性の低下を阻止することができる。

また、本発明の撥水性塗料組成物をトップコートとして使用する際に、ベースコートあるいはバインディングコートにポリシロキサン系表面調整剤を配合しておく、撥水性の経時的低下を防ぐのに更に有効である。これも、このベースコートあるいはバインディングコートに配合されているポリシロキサン系表面調整剤が徐々にトップコートの表面に滲出して、撥水効果を高めることによるものであると思われる。

〔実施例〕

以下、実施例に従って本発明を更に詳細に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例に限定されるものでないことはいうまでもない。なお、各

- 3 4 -

実施例、比較例の組成は重量部で表わす。

実施例 1～10、比較例 1～7

0.8mm×90mm×300mm のリン酸亜鉛の化成処理をしたダル鋼板に、更にカチオン電着塗膜（日本ペイント㈱製パワートップ U-500、約25μm）、中塗り塗膜（日本ペイント㈱製オルガ DP-2グレー、約30μm）、上塗り塗膜（日本ペイント㈱製スーパーラック M-80 ホワイト、約20μm）を施してテストピースを作成し、その上に、第1表に示した組成の塗料組成物をセッティング後、焼付前にトップコートとして、膜厚が約30μmになるように塗装した。なおこのトップコート塗料は、ソルベッソ 100：キシレン：ソルベッソ 150を5：3：2の割合で混合した溶剤にて、#4 フォードカップで20秒になるように粘度調整した。塗装した各テストピースを7分間室温でセッティングした後、140℃にて30分間焼付けた。

各テストピースについて、屋外暴露試験（沖縄にて実施）及びウエザロメータによるスーパーUVテスター試験を行った。次いで、協和界面化学㈱

製FACE接触角計（CA-D型）により各テストピース表面の水接触角を測定して、撥水性を評価した。

結果は、第1表に示す通りであった。

- 3 5 -

- 3 6 -

第 1 表

例 No.		実 施 例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ク リ ヤ ー 組 成 （ 重 量 部 ）	フッ素含有塗膜形成樹脂 A ⁽¹⁾	75	70	—	75	75	—	—	60	75	—
	フッ素含有塗膜形成樹脂 B ⁽²⁾	—	—	85	—	—	100	100	40	—	85
	アクリル樹脂 ⁽³⁾	25	30	15	25	25	—	—	—	25	15
	メラミン樹脂 ⁽⁴⁾	40	—	35	40	40	40	40	40	40	35
	HMDI ⁽⁵⁾	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—
	チンラウレート ⁽⁶⁾	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
	アクリルオリグマー系 A ⁽⁷⁾	0.9	—	—	0.9	0.7	0.9	0.9	—	2.0	—
	アクリルオリグマー系 B ⁽⁸⁾	—	0.7	1.0	—	—	—	—	0.7	—	—
	アクリルオリグマー系 C ⁽⁹⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	フッ素樹脂系 A ⁽¹⁰⁾	—	—	1.0	—	—	—	—	—	—	—
	フッ素樹脂系 B ⁽¹¹⁾	—	—	—	—	0.8	—	—	—	—	1.2
	ポリシロキサン系 A ⁽¹²⁾	0.8	—	—	0.8	—	0.5	0.8	1.2	—	—
	ポリシロキサン系 B ⁽¹³⁾	—	0.9	—	—	—	—	—	—	—	—
	ポリシロキサン系 C ⁽¹⁴⁾	—	0.5	—	0.3	—	—	0.4	—	—	—
水 接 触 角 （ 度 ）	ポリシロキサン系 D ⁽¹⁵⁾	0.4	—	—	—	0.5	0.4	—	—	0.5	0.6
	ポリシロキサン系 E ⁽¹⁶⁾	—	—	0.5	0.3	—	—	—	0.5	—	—
	初 期	98	97	96	93	95	93	98	97	98	96
	6 ヶ 月 暴 露 ⁽¹⁷⁾	97	98	96	92	94	89	96	95	96	95
	1 年 暴 露 ⁽¹⁷⁾	93	91	—	91	93	—	—	—	89	—
	2 年 暴 露 ⁽¹⁷⁾	100	93	—	91	95	—	—	—	87	—
	促 進 暴 露 ⁽¹⁸⁾	98	90	94	91	93	89	92	88	85	89

- 3 7 -

第 1 表 (続 き)

例 No.		比 較 例						
		1	2	3	4	5	6	7
ク リ ヤ ー 組 成 面 調 整 部 一	フッ素含有塗膜形成樹脂 A ⁽¹⁾	—	—	—	75	—	60	75
	フッ素含有塗膜形成樹脂 B ⁽²⁾	—	20	—	—	75	40	—
	アクリル樹脂 ⁽³⁾	100	80	100	25	25	—	25
	メラミン樹脂 ⁽⁴⁾	40	—	40	40	40	40	40
	HMDI ⁽⁵⁾	—	50	—	—	—	—	—
	チンラウレート ⁽⁶⁾	—	0.5	—	—	—	—	—
	表							
	アクリルオリゴマー系 A ⁽⁷⁾	—	—	—	—	—	0.3	0.2
	アクリルオリゴマー系 B ⁽⁸⁾	—	—	—	—	—	—	—
	アクリルオリゴマー系 C ⁽⁹⁾	0.3	0.9	0.9	—	—	—	—
	フッ素樹脂系 A ⁽¹⁰⁾	—	—	—	—	—	—	0.1
	フッ素樹脂系 B ⁽¹¹⁾	—	—	0.8	—	—	—	—
	ポリシロキサン系 A ⁽¹²⁾	—	—	—	1.5	—	—	—
	ポリシロキサン系 B ⁽¹³⁾	—	0.8	—	—	—	1.5	—
	ポリシロキサン系 C ⁽¹⁴⁾	—	0.4	—	—	0.7	—	—
水 接 触 角 度	ポリシロキサン系 D ⁽¹⁵⁾	—	—	—	—	—	—	0.05
	ポリシロキサン系 E ⁽¹⁶⁾	—	—	0.4	—	—	—	—
	初 期	90	87	83	93	93	92	83
	6 ヶ 月 暴 露 ⁽¹⁷⁾	80	75	80	88	92	88	78
	1 年 暴 露 ⁽¹⁷⁾	75	—	70	80	—	—	72
促 進 暴 露	2 年 暴 露 ⁽¹⁷⁾	65	—	58	76	—	—	69
	促 進 暴 露 ⁽¹⁸⁾	54	62	50	69	65	72	56

- 3 8 -

注：(1)旭硝子㈱製「ルミフロン LF400」

(2)三菱レイヨン㈱製「AS2950」

(3)三菱レイヨン㈱製「ダイヤモンド HR538」

(4)三井東圧化学㈱製「ユーバン 128」

(5)ヘキサメチレンジイソシアネート

(住友バイエル㈱製「スミジュール N-3500」)

(6)日東化成㈱製「T.V.S. チンロウ」

(7)楠本化成㈱製「デスパロン L-1983」

(8)三井東圧化学㈱製「レジミックス RL-4」

(9)モンサント㈱製「モダフロー」

(10)住友スリーエム㈱製「フロラード FC-431」

(11)大日本インキ化学㈱製「メガファック FI420」

(12)テー・ゴールドシュミット㈱製「テゴ 2A115」

(13)信越化学工業㈱製「シリコン KP96」

(14)テー・ゴールドシュミット㈱製「テゴ 2G410」

(15)信越化学工業㈱製「シリコン KP324」

(16)信越化学工業㈱製「シリコン KP327」

(17)沖縄にて実施

(18)スーパー UV テスターを 3 サイクル実施 (屋

外 3 年暴露に相当)

1 サイクル：(UV24時間 + 50℃ 湿潤 24時間)

実施例 11~14、比較例 8

実施例 1 及び 2 において、トップコートの下のベースコート (スーパーラック M-12 ホワイト、20μm) に、第 2 表に示す表面調整剤を添加した以外は、実施例 1 と同様にしてテストピースを作製し、ウェザオメーターによるスーパー UV テスター試験を行い、また水接触角を測定した。

結果は、第 2 表に示す通りであった。

- 3 9 -

- 4 0 -

表 2 第 2

例 No.	実 施 例				比較例 8
	11	12	13	14	
ベース					
コート					
組成					
アクリル樹脂 09	80	80	80	80	80
メラミン樹脂 09	20	20	20	20	20
シリコン系 B 03	0.005	—	—	—	0.005
シリコン系 E 06	—	0.005	—	—	—
トップコート	実施例 1	実施例 2	実施例 1	実施例 2	比較例 1
初期	98	97	98	97	91
促進露露 09	98	93	97	90	50
水接触角 (度)					

- 4 1 -

(注) : 09 アルマテックス NT-U23 三井東圧化学 09 製

00 ユーバン 20SE 三井東圧化学 00 製

以上の結果から明らかなように、本発明の撥水性塗料組成物は、撥水性を長期間にわたって維持することかできる。促進露露試験（屋外での3年露露に相当）の結果でも、水接触角が約80度以上の値を示し、目視によっても「水はじき」状態が認められる。

〔発明の効果〕

以上に詳述したように、本発明の撥水性塗料組成物は、撥水性を有する樹脂成分に、さらに移行性の異なる2種以上の表面調整剤を組合せて含有しているので、初期撥水性を向上することができるのみならず、長期撥水性も維持することができる。このような撥水性塗料組成物により自動車の上塗り、特にトップコートの塗装を行えばワックスがけをする必要がほとんどなくなり、長期間にわたり撥水性を維持して、表面の清浄状態を維持することができる。

- 4 2 -